

13) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12) Offenlegungsschrift

11) DE 3247736 A1

21) Aktenzeichen: P 32 47 736.8
22) Anmeldetag: 23. 12. 82
43) Offenlegungstag: 5. 7. 84

5) Int. Cl. 3:

C 08 L 27/06

C 08 K 5/10

C 08 K 5/20

C 08 K 5/37

DE 3247736 A1

71) Anmelder:

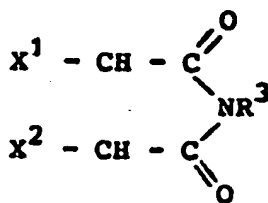
Henkel KGaA, 4000 Düsseldorf, DE

72) Erfinder:

Upadek, Horst, Dr., 4006 Erkrath, DE; Erwied,
Werner, Dr., 4018 Langenfeld, DE; Wegemund,
Bernd, Dr., 5657 Haan, DE

54) Stabilisierte Polyvinylchlorid-Formmassen

Stabilisierte Polyvinylchlorid-Formmassen enthalten auf 100 Gewichtsteile Polymerisat 0,2 bis 5 Gewichtsteile mindestens einer Verbindung der Formeln I und II;



in denen X^1 und X^2 unabhängig voneinander Wasserstoff oder die SH-Gruppe bedeuten, wobei mindestens einer der Substituenten X^1 und X^2 eine SH-Gruppe darstellt und in denen R^1 , R^2 und R^3 geradkettige oder verzweigte Alkylreste mit 5-22 Kohlenstoffatomen bedeuten.

DE 3247736 A1

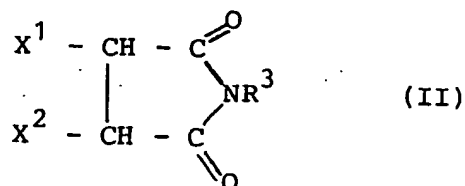
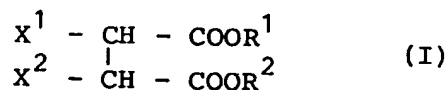
ORIGINAL INSPECTED

BUNDESDRUCKEREI 05. 84 408 027/115

12/70

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Stabilisierte Polyvinylchlorid-Formmassen, enthaltend mindestens eine Verbindung der Formeln I und II,



in denen X^1 und X^2 unabhängig voneinander Wasserstoff oder die SH-Gruppe bedeuten, wobei mindestens einer der Substituenten X^1 und X^2 eine SH-Gruppe darstellt und in denen R^1 , R^2 und R^3 geradkettige oder verzweigte Alkylreste mit 5 - 22 Kohlenstoffatomen bedeuten.

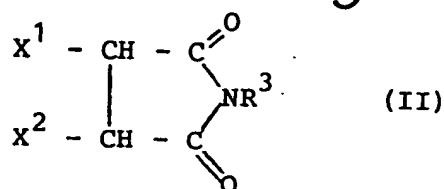
2. Stabilisierte Polyvinylchlorid-Formmassen nach Anspruch 1, enthaltend übliche Gleitmittel und andere übliche Verarbeitungshilfsmittel sowie eine Stabilisatorkombination aus (1) Primärstabilisatoren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Metallseifen, aromatischen Metallcarboxylaten und Metallphenolaten und (2) Costabilisatoren, dadurch gekennzeichnet, daß sie Verbindungen der Formeln I und II als Costabilisatoren enthalten.

3. Stabilisierte Polyvinylchlorid-Formmassen nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie auf 100 Gewichtsteile Polymerisat 0,2 bis 5 Gewichtsteile Verbindungen der Formeln I und II enthalten.

...

- 30





in denen X^1 und X^2 unabhängig voneinander Wasserstoff oder die SH-Gruppe bedeuten, wobei mindestens einer der Substituenten X^1 und X^2 eine SH-Gruppe darstellt, und in denen R^1 , R^2 und R^3 geradkettige oder verzweigte Alkylreste mit 5 bis 22 Kohlenstoffatomen bedeuten, enthält.

9. Stabilisatorkombination nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß in den Formeln I und II R^1 , R^2 und R^3 geradkettige Alkylreste mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen darstellen.

10. Stabilisatorkombination nach den Ansprüchen 8 und 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie auf 1 Gewichtsteil der Verbindungen der Formeln I und II 0,5 bis 10 Gewichtsteile Calciumseifen und/oder 0,5 bis 10 Gewichtsteile Bariumseifen und/oder 0,5 bis 10 Gewichtsteile Zinkseifen enthält, wobei sich die Seifen von Fettsäuren mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen ableiten.

11. Stabilisatorkombination nach den Ansprüchen 8 - 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie auf 1 Gewichtsteil der Verbindungen der Formeln I und II 0,2 bis 20 Gewichtsteile eines synthetischen, kristallinen, 13 bis 25 Gew.-% gebundenes Wasser enthaltenden, feinteiligen Natriumalumosilikats enthält, das - bezogen auf die wasserfreie Form - die Zusammensetzung $0,7 \text{ bis } 1,1 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,3 - 2,4 \text{ SiO}_2$ hat, enthält.

12. Stabilisatorkombination nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß in dem Natriumalumosilikat ein Teil der Natriumionen durch Calciumionen ersetzt ist.

3 1 2 0

3247736

4000 Düsseldorf, den 21. Dezember 1982
Henkelstraße 67

HENKEL KGaA
ZR-FE/Patente
Dr. Gla/B

P a t e n t a n m e l d u n g

D 6682

"Stabilisierte Polyvinylchlorid-Formmassen"

Die Erfindung betrifft stabilisierte thermoplastische
5 Formmassen auf Basis von Polyvinylchlorid oder im wesent-
lichen Vinylchlorid enthaltenden Polymerisaten.

Bei der formgebenden Verarbeitung von thermoplastischen
Polymerisaten zu Rohren, Flaschen, Profilen, Folien
10 und dergleichen, beispielsweise durch Extrudieren, Spritz-
gießen, Blasen, Tiefziehen und Kalandrieren, kann bei den
dabei auftretenden hohen Temperaturen leicht ein Abbau
des Kunststoffs eintreten. Dies führt zu unerwünschten
Verfärbungen und zu einer Minderung der mechanischen
15 Eigenschaften. Aus diesem Grund setzt man den Polymeri-
saten vor der Warmverformung Stabilisatoren zu, die einem
solchen Abbau entgegenwirken. Für Polyvinylchlorid und
im wesentlichen Vinylchlorid enthaltende Mischpolymeri-
sate setzt man als Wärmestabilisatoren vor allem anorga-
20 nische und organische Bleisalze, organische Antimonverbin-
dungen, Organozinnverbindungen sowie Cadmium-/Bariumcarbo-
xylate und -phenolate ein. Die genannten Metallverbin-
dungen werden gewöhnlich als Primärstabilisatoren be-
zeichnet; zur Verbesserung ihrer Wirksamkeit setzt man
25 ihnen häufig Sekundär- oder Costabilisatoren zu. Weitere
Einzelheiten über die für Vinylchloridpolymerisate ge-
bräuchlichen Wärmestabilisatoren können der einschlägigen
Literatur entnommen werden, beispielsweise der Encyclo-
pedia of Polymer Science and Technology, Band 12,
30 New York, London, Sydney, Toronto 1970, Seiten 737 bis
768.

Die genannten Stabilisatoren zeigen in der Praxis eine

...

durchaus befriedigende Wirkung. Gegen den Einsatz von Blei- Antimon- und Cadmiumverbindungen bestehen jedoch gewisse Bedenken, insbesondere solche toxikologischer Art. Eine Reihe von Organozinnverbindungen ist toxikolo-

5 gisch unbedenklich, ihrem breiten Einsatz steht jedoch ihr hoher Preis entgegen. Aus diesem Grunde sucht man schon seit langem, diese Verbindungen durch weniger bedenkliche und preisgünstigere Substanzen zu ersetzen. In diesem Zusammenhang ist man dazu übergegangen, als

10 Primärstabilisatoren fettsaure Salze, aromatische Carboxylate und Phenolate der Metalle Calcium, Barium, Zink und Aluminium zu verwenden, die gegebenenfalls durch Costabilisatoren wie z.B. organische Phosphite, Imino-

15 verbindungen, Epoxyverbindungen, mehrwertige Alkohole oder 1,3-Diketone ergänzt werden. Diese neueren Stabilisatorsysteme sind jedoch in mehr oder minder großem Maße mit dem Mangel behaftet, daß sie den zu stabilisierenden Formmassen eine zu geringe Anfangsstabilität und/oder eine zu geringe Langzeitstabilität verleihen. Es besteht

20 daher ein Bedürfnis nach Substanzen, mit deren Hilfe sich die Anfangs- und/oder Langzeitwirkung derartiger Stabilisatorsysteme entscheidend verbessern läßt.

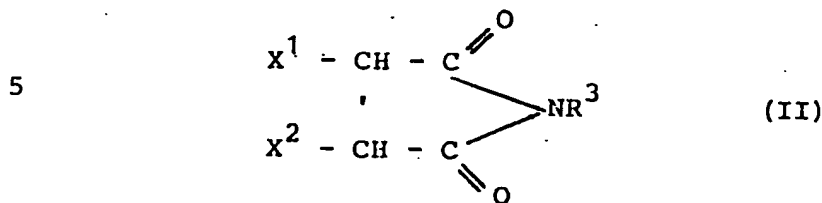
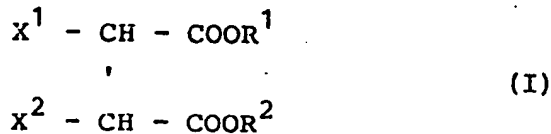
Es wurde gefunden, daß sich Dialkylester und Alkylimide der Mercaptobernsteinsäure und der 2,3-Dimercaptobern-

25 steinsäure mit Erfolg zur Stabilisierung von Polyvinylchlorid-Formmassen verwenden lassen. Es wurde insbesondere festgestellt, daß diese Mercaptoverbindungen in der Lage sind, die stabilisierende Wirkung von Primärstabilisatoren auf Basis von Seifen, aromatischen

30 Carboxylaten und Phenolaten der Metalle Calcium, Barium, Zink und Aluminium, in nicht vorhersehbarem Maße zu erhöhen, wobei vor allem die günstige Auswirkung der Mercaptoverbindungen auf die Anfangsstabilität der Polyvinylchlorid-Formmassen hervorzuheben ist.

...

Gegenstand der Erfindung sind demnach stabilisierte Polyvinylchlorid-Formmassen, die mindestens eine Verbindung der Formeln I und II



enthalten, in denen x^1 und x^2 unabhängig voneinander Wasserstoff oder die SH-Gruppe bedeuten, wobei mindestens einer der Substituenten x^1 und x^2 eine SH-Gruppe darstellt und in denen R^1 , R^2 und R^3 geradkettige oder verzweigte Alkylreste mit 5 bis 22 Kohlenstoffatomen bedeuten.

Gegenstand der Erfindung sind insbesondere auch stabilisierte Formmassen, die neben üblichen Gleitmitteln und anderen üblichen Verarbeitungshilfsmitteln eine Stabilisatorkombination aus (1) Primärstabilisatoren ausgewählt aus der aus Metallseifen, aromatischen Metallcarboxylaten und Metallphenolaten bestehenden Gruppe und (2) Verbindungen der Formeln I und II als Costabilisatoren enthalten.

20 Weiterhin sind Gegenstand der Erfindung Stabilisatorkombinationen für Polyvinylchlorid-Formmassen, die Primärstabilisatoren ausgewählt aus der aus Metallseifen, aromatischen Metallcarboxylaten und Metallphenolaten bestehenden Gruppe und mindestens einer Verbindung der

25 Formeln I und II als Costabilisatoren und gegebenenfalls übliche Gleitmittel und andere übliche Verarbeitungshilfs-

mittel enthalten.

In bevorzugten Ausführungsformen enthalten die Polyvinylchlorid-Formmassen bzw. die Stabilisatorkombinationen Verbindungen der Formeln I und II, in denen R^1 , R^2 und R^3 geradkettige Alkylreste mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen bedeuten.

Die Verbindungen der Formeln I und II stellen bekannte Substanzen dar, die nach gängigen Methoden der organischen Synthese erhalten werden können.

- 10 Die durch die Formel I definierten Dialkylester der Mercaptobernsteinsäure und der 2,3-Dimercaptobernsteinsäure werden zweckmäßigerweise durch Veresterung der mercaptosubstituierten Bernsteinsäuren mit geradkettigen und verzweigten Alkanolen mit 5 bis 22 Kohlenstoffatomen,
- 15 gegebenenfalls in Gegenwart von Veresterungskatalysatoren nach den für die Veresterung von Carbonsäuren mit Alkoholen üblichen Verfahren (siehe hierzu beispielsweise Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage, Band 8, Stuttgart 1952, Seiten 516 - 528) hergestellt.
- 20 Ein geeignetes Herstellungsverfahren ist im experimentellen Teil beschrieben.

Geeignete Alkohole für die Herstellung der Verbindungen der Formel I sind beispielsweise n-Pentanol, n-Hexanol, n-Octanol, n-Decanol, n-Undecanol, n-Dodecanol, n-Tetradecanol, n-Hexadecanol, n-Octadecanol, n-Eikosanol,

25 n-Dokosanol, 2-Ethylhexanol, 2-Hexyldecanol und 2-Octyldodecanol.

Die durch die Formel II definierten N-Alkylimide der Mercaptobernsteinsäure und der 2,3-Dimercaptobernsteinsäure können beispielsweise durch Umsetzung der mercaptosubstituierten Bernsteinsäuren, ihrer Ester oder Anhydride mit entsprechenden Alkylaminen erhalten werden. ...

30

Bezüglich der dabei einzuhaltenden Bedingungen wird auf Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage, Band 11/2, Stuttgart 1958, Seiten 4-9 und Seiten 20-25 sowie auf Methodicum Chemicum, Band 5, Stuttgart 1975, 5 Seiten 681 - 682 verwiesen. Ein geeignetes Verfahren zur Herstellung der mercaptosubstituierten Succinimide der Formel II ist im experimentellen Teil beschrieben.

Geeignete Alkylamine für die Herstellung der Verbindungen der Formel II sind beispielsweise n-Pentylamin, 10 n-Hexylamin, n-Octylamin, n-Decylamin, n-Dodecylamin, n-Tetradecylamin, n-Hexadecylamin, n-Octadecylamin, n-Eikosylamin, n-Dokosylamin, 2-Ethylhexylamin, 2-Hexyldecylamin und 2-Octyldecylamin.

Unter Metallseifen werden im Zusammenhang mit der Erfindung 15 fettsaure Salze des Calciums, Bariums, Zinks und Aluminiums verstanden. Diese Metallseifen leiten sich vorzugsweise von Fettsäuren mit 8 bis 36 Kohlenstoffatomen ab. Die Fettsäurekomponente kann dabei insbesondere aus Capryl-, Caprin-, Laurin-, Myristin-, Palmitin-, 20 Stearin- und Behensäure bestehen. Darüber hinaus kommen verzweigt-kettige Fettsäuren wie 2-Ethylhexansäure, 2-Hexyldecansäure, 2-Octyldodecansäure, 2-Dodecylhexadecansäure, 2-Tetradecyloctadecansäure und 2-Hexadecyleicosansäure und Hydroxyfettsäuren, beispielsweise 9, (10)-Hydroxystearinsäure und 9,10-Dihydroxystearinsäure, in Betracht. 25 Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können sowohl Salze einzelner Fettsäuren als auch Salze von Fettsäuregemischen enthalten, wie sie aus natürlichen Fetten und Ölen gewonnen werden.

30 Als aromatische Metallcarboxylate kommen vor allem die Calcium-, Barium-, Zink- und Aluminiumsalze der Benzoesäure und substituierter Benzoesäuren, insbesondere alkyl-substituierter Benzoesäuren, in Betracht.

...

Als Metallphenolate kommen die Phenolate, Alkylphenolate und Naphthenate des Calciums, Bariums, Zinks und Aluminiums in Betracht. Auch sogenannte überbasische Phenolate oder Naphthenate sind brauchbare Zusätze.

- 5 Die stabilisierten Polyvinylchlorid-Formmassen enthalten in der Regel auf 100 Gewichtsteile Polymerisat 0,02 bis 5 Gewichtsteile Verbindungen der Formeln I und II. Die Metallseifen, aromatischen Metallcarboxylate und Metallphenolate können in Mengen von 0,05 bis 5 Gewichtsteilen
10 pro 100 Gewichtsteile Polymerisat anwesend sein.

- In einer speziellen Ausführungsform der Erfindung enthalten die Polyvinylchlorid-Formmassen auf 100 Gewichtsteile Polymerisat 0,1 bis 3 Gewichtsteile Calciumseife und/oder 0,1 bis 3 Gewichtsteile Bariumseife und/oder
15 0,1 bis 3 Gewichtsteile Zinkseife, wobei sich die Seifen vorzugsweise von Fettsäuren mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen ableiten und der Gesamtanteil der Metallseifen normalerweise 3 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile Polymerisat nicht übersteigt.

- 20 In vielen Fällen kann es günstig sein, den Polyvinylchlorid-Formmassen auf 100 Gewichtsteile Polymerisat 0,2 bis 5 Gewichtsteile eines synthetischen, kristallinen, 13 bis 25 Gewichtsprozent gebundenes Wasser enthaltenden, feinteiligen Natriumalumosilikats zuzusetzen, das - bezogen auf die wasserfreie Form - die Zusammensetzung
25 0,7 - 1,1 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,3 - 2,4 \text{SiO}_2$ hat.

- Bei den oben definierten Natriumalumosilikaten handelt es sich um Zeolithe vom Typ NaA, die einen durchschnittlich wirksamen Porendurchmesser von 4 Å besitzen, weshalb sie auch als Zeolithe 4 A bezeichnet werden. Die
30 Verwendung dieser Zeolithe als Hilfsmittel bei der Verarbeitung von Thermoplasten ist bekannt, siehe beispielsweise

...

weise US-PS 4 000 100 und EP-A-0027 588.

- In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kommen synthetische Zeolithe des oben beschriebenen Typs zum Einsatz, in denen ein Teil der vorhandenen Natriumionen durch Calciumionen ersetzt ist. Dabei können Zeolithe zum Einsatz kommen, in denen die ursprünglich vorhandenen Natriumionen bis zu etwa 75 Molprozent gegen Calciumionen ausgetauscht sind. Solche gemischten Natrium-/Calciumalumosilikate können in einfacher Weise aus Natriumalumosilikaten vom Typ NaA durch mehrmalige Gleichgewichtseinstellung mit Calciumchloridlösung, vorzugsweise bei erhöhter Temperatur, erhalten werden. Die gemischten Natrium-/Calciumalumosilikate werden vorzugsweise im Gemisch mit Natriumalumosilikaten vom Typ NaA eingesetzt.
- 15 Neben den genannten Zusätzen können die erfindungsgemäßen Polyvinylchlorid-Formmassen Partialester aus Polyolen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und 2 bis 6 Hydroxylgruppen und Fettsäuren mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen als Gleitmittel mit stabilisierender Wirkung enthalten. Diese Partialester besitzen pro Molekül im Durchschnitt mindestens eine freie Polyol-Hydroxylgruppe und können durch Veresterung entsprechender Polyole mit Fettsäuren der angegebenen Kettenlänge - gegebenenfalls in Gegenwart von üblichen Veresterungskatalysatoren - hergestellt werden. Polyole und Fettsäuren werden dabei im Molverhältnis 1 : 1 bis 1 : (n-1) miteinander umgesetzt, wobei n die Anzahl der Hydroxylgruppen des Polyols bedeutet. Vorzugsweise setzt man die Komponenten in solchen Mengen ein, daß sich Partialester mit einer OH-Zahl zwischen 140 und 580, insbesondere zwischen 170 und 540 bilden. Das Reaktionsprodukt, das jeweils ein Estergemisch darstellt, soll eine Säurezahl unter 15, vorzugsweise unter 8, haben. Geeignete Polyolkomponenten sind Ethylenglykol, Propylenglykol-1,2, Propylenglykol-1,3, Butylenglykol-1,2,
- ...

Butylenglykol-1,4, Hexandiol-1,6, Neopentylglykol, Trimethylolethan, Erythrit, Mannit und Sorbit, sowie insbesondere Glycerin, Trimethylolpropan, Ditrithylolpropan, Pentaerythrit und Dipentaerythrit. Als geeignete

- 5 Fettsäurekomponenten seien beispielsweise Capryl-, Caprin-, Laurin-, Myristin-, Palmitin-, Stearin- und Behensäure genannt. Es können auch synthetische Fettsäuren der erwähnten Kohlenstoffzahl oder ungesättigte Fettsäuren, wie Ölsäure und Linolensäure, oder auch substituierte
- 10 Fettsäuren, insbesondere hydroxylierte Säuren wie 12-Hydroxystearinsäure eingesetzt werden. Aus praktischen Gründen setzt man zumeist Gemische von Fettsäuren ein, wie sie aus natürlichen Fetten und Ölen gewonnen werden.

- 15 Die erfindungsgemäßen Polyvinylchlorid-Formmassen enthalten die Polyolpartialester in der Regel in Mengen von 0,2 bis 2,0 Gewichtsteilen auf 100 Gewichtsteile Polymerisat.

- Die erfindungsgemäßen Polyvinylchlorid-Formmassen können
- 20 weitere Hilfsstoffe und Verarbeitungshilfsmittel enthalten, beispielsweise wachsartige Kohlenwasserstoffe wie Paraffine mit einem Erstarrungspunkt im Bereich von 45 bis 90 °C und/oder niedermolekulare Polyethylensorten, deren Erweichungspunkt unterhalb von 140 °C liegen soll.
 - 25 Zweckmäßigerweise werden diese wachsartigen Substanzen mit freien Fettsäuren kombiniert, wobei Fettsäuren mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen, wie sie aus natürlichen Fetten und Ölen zugänglich sind, bevorzugt werden. Besonders günstige Ergebnisse werden mit Palmitin- und
 - 30 Stearinsäure erhalten. Auch handelsübliche Fettalkohole mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen können in den erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen enthalten sein.

Als weitere Additive kommen bestimmte Polymerisate in Betracht, beispielsweise solche auf Basis von Methylmethacrylat, Methylmethacrylat/Butylacrylat, Ethylacrylat, Methylmethacrylat/Acrylsäure und Butylmethacrylat/Styrol.

- 5 Derartige Polymerisate und Copolymerisate werden als flow promoter bezeichnet. Polymerisate aus Butylacrylat wirken bei der formgebenden Verarbeitung von Polyvinylchlorid-Formmassen auch als Trennmittel.

- 10 In bestimmten Fällen kann es von Vorteil sein, wenn die erfindungsgemäßen Polyvinylchlorid-Formmassen Antioxydationsmittel enthalten. Hier kommen beispielsweise Diphenylolpropan, 2,5-Bis-(1,1-dimethylpropyl)-hydrochinon, 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol, Octadecyl-(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat, 1,1,3-Tris-
15 (5-tert.-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-butan oder Dilaurylthiodipropionat in Betracht.

- Polyvinylchlorid-Formmassen, die für die Herstellung von Hohlkörpern und Folien bestimmt sind, können auf 100 Gewichtsteile Polymerisat 0,5 bis 5 Gewichtsteile epoxy-
20 diertes Sojaöl und 0,1 bis 0,8 Gewichtsteile höhermolekulares Esterwachs enthalten. Als hochmolekulare Esterwachse kommen Montanwachse, Paraffinoxydate und Komplexester in Betracht.

- Die Basis der erfindungsgemäßen stabilisierten thermoplastischen Formmassen besteht aus Homopolymerisaten
25 oder Mischpolymerisaten des Vinylchlorids. Die Mischpolymerisate enthalten wenigstens 50 Molprozent, vorzugsweise wenigstens 80 Molprozent Vinylchlorid. Die Polymerisate können auf beliebigem Wege, beispielsweise durch
30 Suspensions-, Emulsions- oder Blockpolymerisation her-

...

gestellt worden sein. Ihr K-Wert kann zwischen etwa 35 und 80 liegen. In den Rahmen der Erfindung fallen auch Formmassen auf Basis von nachchloriertem Polyvinylchlorid sowie solche auf Basis von Harzgemischen, die überwiegend 5 Homopolymerisate oder Copolymerisate des Vinylchlorids enthalten. Der Begriff Polyvinylchlorid-Formmassen erfaßt erfindungsgemäß sowohl die zur Verformung bestimmten Halbfertigprodukte als auch aus diesen Massen beliebig geformte Artikel.

- 10 Die einzelnen Komponenten der erfindungsgemäßen Polyvinylchlorid-Formmassen können durch Vermischen der Bestandteile in konventionellen Mischern vereinigt werden. Es ist dabei möglich, zunächst die verschiedenen Komponenten der Stabilisatorkombination miteinander zu vermischen 15 und dieses Gemisch dann mit dem Polyvinylchlorid-Basismaterial zu vereinigen.

Die erfindungsgemäßen Stabilisatorkombinationen für Polyvinylchlorid-Formmassen bestehen im einfachsten Fall aus einem Primärstabilisator ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Metallseifen, aromatischen Metallcarboxylaten 20 und Metallphenolaten und einer Verbindung der Formel I oder II.

Eine spezielle Ausführungsform der Erfindung sieht Stabilisatorkombinationen vor, in denen auf 1 Gewichtsteil der 25 Verbindungen der Formeln I und II 0,5 bis 10 Gewichtsteile Calciumseifen und/oder 0,5 bis 10 Gewichtsteile Bariumseifen und/oder 0,5 bis 10 Gewichtsteile Zinkseifen vorhanden sind, wobei sich die Seifen von Fettsäuren mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen ableiten. Der Gesamtanteil der 30 genannten Metallseifen soll dabei 20 Gewichtsteile pro 1 Gewichtsteil Verbindungen der Formeln I und II nicht überschreiten.

...

Beispiele *Exemplar*Herstellung der Mercaptobernsteinsäuredialkylester *Summe*

Prüf

Eine Suspension von 500 g (3,3 Mol) Mercaptobernsteinsäure und 15 g Natriumhydrogensulfatmonohydrat in 1043 g (6,6 Mol) n-Decanol wurde unter Rühren auf 70 °C erwärmt und 50 Minuten lang auf dieser Temperatur gehalten. Das entstehende Wasser wurde durch Anlegen eines schwachen Vakuums (etwa 40 mbar) entfernt. Anschließend wurde die Innentemperatur im Verlauf einer Stunde auf 80 °C erhöht und die Mischung solange weitergerührt, bis die Wasserentwicklung (nach etwa 2 Stunden) beendet war. Das erhaltene Produkt wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und über 30 g Kieselgur filtriert. Das Filtrat wurde durch Erhitzen auf ca. 80 °C im Ölpumpenvakuum (ca. 0,4 mbar) im Verlauf von etwa 2 Stunden von Resten flüchtiger Bestandteile befreit und nach dem Abkühlen nochmals in der Kälte über 30 g Kieselgur filtriert. Es wurden 1334 g (44 % d. Th) Mercaptobernsteinsäuredi-n-decylester mit $n_D^{25} = 1,4610$ erhalten.

20 Unter Verwendung von n-Hexanol und n-Octadecanol anstelle von Decanol wurde Mercaptobernsteinsäure-n-hexylester und Mercaptobernsteinsäuredi-n-octadecylester erhalten. 2,3-Dimercaptobernsteinsäuredi-n-hexylester wurde in analoger Weise aus 2,3-Dimercaptobernsteinsäure und n-Hexanol hergestellt.

Herstellung eines Mercaptobernsteinsäurealkylamids *Amid*

In einem Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Wasserabscheider wurden 40 g (0,264 Mol) Mercaptobernsteinsäure mit 41,5 g (0,264 Mol) n-Decylamin in 200 ml Mesitylen in Gegenwart von 5 g eines Sulfonsäuregruppen enthaltenden Ionenaustauscherharzes (Levatit^(R) S 100; Her-
...

Als weitere Grundkomponente der erfindungsgemäßen Stabilisatorkombinationen kommen die bereits weiter oben beschriebenen Natriumalumosilikate in Betracht, die in Mengen von 0,2 bis 20 Gewichtsteilen auf 1 Gewichtsteil 5 Verbindungen der Formeln I und II vorhanden sein können.

Bevorzugt enthalten die Stabilisatorkombinationen wenigstens ein Gleitmittel aus der Gruppe der oben definierten Partialester aus Fettsäuren und Polyolen. Dabei kann der Partialester in Mengen von 0,2 bis 5 Gewichtsteile auf 10 1 Gewichtsteil Verbindungen der Formeln I und II vorhanden sein.

Die erfindungsgemäßen Stabilisatorkombinationen können gewünschtenfalls durch weitere Hilfsstoffe und Verarbeitungshilfsmittel für Polyvinylchlorid-Formmassen ergänzt 15 werden.

Die Stabilisatorkombinationen können durch einfaches mechanisches Vermischen der Bestandteile mit Hilfe von konventionellen Mischern erhalten werden. Bei der Herstellung fallen sie im allgemeinen als rieselfähige, 20 nichtstaubende Produkte an.

...

33.10.82

3247736

Patentanmeldung D 6682

- 12 -

HENKEL KGaA
ZR-FE/Patente

steller Bayer AG, Leverkusen) unter Rühren solange zum Rückflußkochen erhitzt, bis sich die bei der Imidbildung zu erwartende Menge Reaktionswasser (ca. 9 ml) abgeschieden hatte. Aus dem abgekühlten Reaktionsgemisch wurde
5 der Katalysator durch Filtration entfernt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels aus dem Filtrat verblieben 68,4 g N-n-Decylmercaptosuccinimid als schwach gelb gefärbte, klare, viskose Flüssigkeit.

Herstellung und Prüfung der Walzfelle

- 10 In den Beispielen 1 bis 3 wurde die Wirkung der Stabilisatorkombinationen anhand der "statischen Thermostabilität" von Walzfellen geprüft. Zu diesem Zweck wurden Stabilisatorgemische enthaltende Polyvinylchloridformmassen auf einem Laborwalzwerk der Abmessung
15 350 x 150 mm (Fa. Schwabenthan) bei einer Walzentemperatur von 170 °C und einer Walzendrehzahl von 30 Upm im Gleichlauf im Verlauf von 5 Minuten zu Prüffellen verarbeitet. Die circa 0,5 mm dicken Felle wurden zu quadratischen Probestücken mit 10 mm Kantenlänge zerschnitt-
20 ten, die anschließend in einem Trockenschrank mit 6 rotierenden Horden (Heraeus FT 420 R) einer Temperatur von 180 °C ausgesetzt wurden. Im Abstand von 10 Minuten wurden Proben entnommen und deren Farbveränderung begutachtet.
- 25 In den nachfolgenden Tabellen I und II ist in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der jeweiligen Polyvinylchlorid-Formmasse zunächst die Prüfzeit angegeben, nach der die erste Verfärbung der Probestücke beobachtet wurde, und dann der Zeitraum, nachdem der Test wegen zu
30 starker Verfärbung (Stabilitätsabbruch) beendet wurde. Wenn für die erste Verfärbung der Wert 0 angegeben ist, so bedeutet dies, daß bereits bei der Herstellung der

...

0,9:1:2,04, Wassergehalt 19 Gewichtsprozent, eingesetzt.

Die Zusammensetzungen der auf diese Weise erhaltenen stabilisierten Polyvinylchlorid-Formmassen A bis F können der nachstehenden Tabelle I entnommen werden.

- 5 Die Formmassen A bis F wurden nach der oben beschriebenen Methode auf ihre statische Thermostabilität geprüft. Die dabei gefundenen Ergebnisse sind im unteren Teil der Tabelle I wiedergegeben.

...

3247736

Tabelle I

Bestandteil (GT)	Polyvinylchlorid-Formmassen					
	A	B	C	D	E	F
Suspensions-PVC	100	100	100	100	100	100
Stearinsäure	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Paraffin	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Pentaerythritstearinsäureester	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Zinkstearat	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Calciumstearat	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Natriumalumosilikat	-	-	-	-	-	1,0
2,3-Dimercaptobernsteinsäuredi-n-hexylester	-	0,5	-	-	-	-
Mercaptobernsteinsäuredi-n-decylester	-	-	-	-	-	0,5
Mercaptobernsteinsäuredi-n-octadecylester	-	-	0,5	-	-	-
N-n-Decylmercaptosuccinimid	-	-	-	0,5	-	-
erste Verfärbung (min)	0	20	30	30	30	40
Stabilitätsabbruch	40	50	60	60	60	100

Beispiel 2

Die thermoplastische Formmasse A aus Beispiel 1 wurde durch stabilisierende Zusätze zu den Polyvinylchlorid-Formmassen G bis L abgewandelt. Im einzelnen wurden auf 5 100 GT des Polymeren zusätzlich eingearbeitet:

In G: 1,0 GT Calciumstearat.

In H: 1,0 GT Calciumstearat,

0,5 GT Mercaptobernsteinsäure-di-n-decylester.

In I: 1,0 GT Calciumstearat,

10 2,0 GT Natriumalumosilikat.

In J: 1,0 GT Calciumstearat,

2,0 GT Natriumalumosilikat,

0,5 GT Mercaptobernsteinsäure-di-n-decylester.

In K: 1,0 GT Calciumstearat,

15 2,0 GT Na/Ca-Zeolith.

In L: 1,0 GT Calciumstearat,

1,0 GT Natriumalumosilikat,

2,0 GT Na/Ca-Zeolith,

0,5 GT Mercaptobernsteinsäure-di-n-decylester.

20 In die Formmassen I, J und L wurde als Natriumalumosilikat ein feinteiliger, kristalliner, synthetischer Zeolith NaA mit dem Molverhältnis $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2 = 0,9:1:2,04$ und einem Wassergehalt von 19 Gewichtsprozent eingesetzt.

Der in den Formmassen K und L verwendete Na/Ca-Zeolith
25 hatte die Zusammensetzung (in Gewichtsprozent): 13 % CaO ;
3,7 % Na_2O ; 29,0 % Al_2O_3 ; 34,1 % SiO_2 ; 19,8 % H_2O . Es
handelt sich dabei um einen Zeolith NaA, in dem die Natriumionen durch mehrmaliges Äquilibrieren mit 15 bzw. 7,5
gewichtsprozentigen Calciumchloridlösungen bei 80 °C zum
30 Teil durch Calciumionen ersetzt worden waren.

...

Die Zusammensetzungen der erhaltenen stabilisierten Polyvinylchlorid-Formmassen G bis L sind in der nachstehenden Tabelle II angegeben. Bei den Polyvinylchlorid-Formmassen G, I und K handelt es sich um Vergleichszusammensetzungen.

- 5 Die Formmassen G bis L wurden nach der oben beschriebenen Methode auf ihre statische Thermostabilität geprüft. Die gefundenen Prüfungsergebnisse sind im unteren Teil der Tabelle II wiedergegeben.

Tabelle II

Bestandteil (GT)	Polyvinylchlorid-Formmassen					
	G	H	I	J	K	L
Suspensions-PVC	100	100	100	100	100	100
Stearinsäure	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Paraffin	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Pentaerythritstearinsäureester	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Zinkstearat	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Calciumstearat	1,0	1,0	-	-	-	-
Na-Zeolith	-	-	2,0	2,0	-	1,0
Na/Ca-Zeolith	-	-	-	-	2,0	2,0
Mercaptobernsteinsäuredi-n-decylester	-	0,5	-	0,5	-	0,5
Erste Verfärbung (min)	0	30	0	40	10	20
Stabilitätsende (min)	40	60	80	100	10	110

Wc1 stabilis

Beispiel 3

Durch mechanisches Vermischen der Komponenten wurde die Stabilisatorkombination M' mit folgender Zusammensetzung hergestellt:

- 5 2 GT Zinkstearat
- 6 GT Bariumstearat
- 1 GT Mercaptobernsteinsäuredi-n-decylester.

Zur Herstellung der PVC-Formmasse M wurden

- 100 GT Suspensions-PVC (K-Wert 70; Vinnol^(R) H 70 F,
Hersteller: Wacker Chemie, München)
- 10 50 GT Di-2-ethylhexylphtalat
- 2 GT-epoxidiertes Sojaöl
- 0,9 GT Kombination M'

- miteinander vermischt. Bei der Prüfung der erhaltenen
- 15 Formmasse nach der oben angegebenen Methode trat der Stabilisatorabbruch nach 50 Minuten Prüfdauer ein.

- Vergleichsversuch: Wurde in der Rezeptur der Kombination M der Mercaptobernsteinsäuredi-n-decylester weggelassen, so trat bei sonst gleicher Verfahrensweise das Stabili-
- 20 tätsende schon nach 40 Minuten ein.